

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-227713

(43)Date of publication of application : 02.09.1997

(51)Int.Cl.

C08J 9/28

G02B 1/11

G02F 1/1335

(21)Application number : 08-031841

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 20.02.1996

(72)Inventor : NAKAMURA KAZUHIRO

YAMADA TSUKASA

YASUDA TOMOKAZU

## (54) ANTI-REFLECTION FILM AND IMAGE DISPLAYING DEVICE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a film having excellent mass-productivity and stain resistance and useful for preventing the reflection of external light in a liquid crystal display device, etc., by forming a low-refractive index layer in a thin resin film by a simple method.

**SOLUTION:** The objective film is composed of a thin film made of a resin and a layer having a low refractive index and containing microvoids of a size smaller than the wavelength of light formed by reversed phase emulsification and included in the thin resin film. The low-refractive index layer preferably contains  $\geq 0.10$  and  $\leq 0.50$  vol. fraction of micro-void. The layer having low refractive index is also usable as the top layer of a multi-layer film. For example, an anti-reflection film effective over a wide wavelength range can be produced by forming a layer having a refractive index higher than that of the substrate on a film substrate and forming a layer containing micro-voids on the high-refractive index layer.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-227713

(43)公開日 平成9年(1997)9月2日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 J 9/28	C E T	C 08 J 9/28	C E T	
G 02 B 1/11		G 02 F 1/1335		
G 02 F 1/1335		G 02 B 1/10	A	

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平8-31841	(71)出願人	000005201 富士写真フィルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22)出願日	平成8年(1996)2月20日	(72)発明者	中村 和浩 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フィルム株式会社内
		(72)発明者	山田 司 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フィルム株式会社内
		(72)発明者	安田 知一 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フィルム株式会社内

(54)【発明の名称】 反射防止膜および画像表示装置

(57)【要約】

【課題】 低い屈折率の層を容易に形成し、液晶表示装置等において、外光による反射光を防止する優れた反射防止層を提供する。

【解決手段】 樹脂からなる薄膜中にミクロボイドを含む層であって、樹脂の屈折率より層の屈折率を低下させたものである低屈折率層を、逆相乳化法で形成することを特徴とする反射防止膜。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】樹脂によって形成される薄膜中に逆相乳化法によって光の波長以下のサイズのミクロボイドを形成させた低屈折率層を含むことを特徴とする反射防止膜。

【請求項2】前記屈折率層が0.10体積分率以上、0.50体積分率以下のミクロボイドを含む事を特徴とする請求項1に記載の反射防止膜。

【請求項3】前記低屈折率層が基材よりも屈折率の高い層の上に形成されたことを特徴とする請求項1に記載の反射防止膜。 10

【請求項4】前記反射防止膜がアンチグレア効果を有する事を特徴とする請求項1乃至3の反射防止膜。

【請求項5】請求項1に記載の反射防止膜を有する事を特徴とする画像表示装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、量産性、対汚染性に優れた、LCD(液晶表示装置)等のディスプレイにおける外光の反射防止膜に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、可視光のような波長域を有する光に対する反射防止膜としては、金属酸化物等の透明薄膜を積層させた多層膜が用いられてきた。単層膜では単色光に対しては有効であるもののある程度の波長域を有する光に対しては有効に反射防止できないのに対し、このような多層膜においては、積層数が多いほどに広い波長領域で有効な反射防止膜となる。そのため、従来の反射防止膜には、物理蒸着法等の手段によって金属酸化物等を3層以上積層した物が用いられてきた。しかしながら、多層構造の反射防止膜を形成するためには、予め最適に設計された各層の屈折率と膜厚との関係に従い、その膜厚を高精度に制御した物理蒸着を何回も行う必要があり、非常に高コストなものとなっていた。また、表面の耐傷性あるいは指紋付着性等の対汚染性の改善のためには例えば新たに含フッ素樹脂からなる層を設ける必要があった。

【0003】上述のような多層膜による方法の他に、空気との界面において屈折率が徐々に変化する様な膜によって有効な反射防止効果を得る方法が従来知られている。例えば、特開平2-245702号公報には、ガラス基板とMgF<sub>2</sub>の中間の屈折率を持つSiO<sub>2</sub>超微粒子とMgF<sub>2</sub>超微粒子を混合してガラス基板に塗布し、ガラス基板面から塗布膜面に向かって徐々にSiO<sub>2</sub>の混合比を減少させてMgF<sub>2</sub>の混合比を増加させる事により、塗布面とガラス基板との界面における屈折率変化が緩やかとなり、反射防止効果が得られる事が記載されている。

【0004】また、特開平5-13021号公報には、MgF<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>等の低屈折率を有する超微粒子を用

10

20

30

40

50

2

いた反射防止膜において、この超微粒子が基板上に規則正しく配列されたときに最も小さな反射率が得られることが記載されている。

【0005】また、特開平7-92305号公報には、内層がメタクリル酸メチル、メタアクリル酸、トリフルオロエチルアクリレート、N-イソブトキシメチルアクリルアミドからなり、外層がスチレン、アクリル酸、アクリル酸ブチルからなる2層構成の屈折率1.428の超微粒子が表面に露出して凹凸が形成された反射防止膜によって光線透過率が5%増加した事が記されている。

【0006】更に、特開平7-168006号公報には、テトラフルオロアクリレートとMgF<sub>2</sub>ゾルの混合物を塗布後、電子線照射により前記フッ素有機物成分を重合、硬化することにより得られるような、超微粒子の表面が完全に露出して凹凸状表面となっている反射防止膜によって、光線透過率が約5%向上する事が記されている。

【0007】一方、特開平4-121701号公報には、ポリマー内部に波長以下の気泡を形成し、屈折率が膜厚方向に連続的に変化する不均質膜の原理を利用した反射防止膜によって、ガラスの光線透過率が5~15%向上する事が記されている。

【0008】しかしながら、前記特開平2-245702号公報に記載の反射防止膜は、混合比の異なる塗布膜を積み重ねて得られるため、膜の形成の煩雑さと屈折率のコントロールの困難さが問題であった。また、前記特開平5-13021号公報の反射防止膜においては、最表層の超微粒子がバインダで覆われているために屈折率を緩やかに変化させる事が困難な事、焼き付け温度が高温であるために用いられる基材が限定される等の問題があった。また、特開平7-92305号公報に記載の反射防止膜は、含フッ素樹脂を含む超微粒子がフッ素を含有しない樹脂成分を含むために屈折率が1.428となり、充分な反射防止効果が得られず、特開平7-168006に記載の反射防止膜は、やはり超微粒子として用いているMgF<sub>2</sub>、自体の屈折率が1.38であるために、充分な反射防止効果が得られないという問題があった。また、特開平4-121701号公報に記載の反射防止膜は、ミクロボイドの形成に溶剤洗浄による溶剤可溶成分の洗い出し工程を含むため、均一な分布を有するミクロボイドの形成等の製造上の問題を解決する必要があった。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、簡単な方法で低い屈折率の層を形成し、液晶表示装置等における外光の反射光を防止する優れた反射防止層を得る事を課題とする。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】上述の課題は下記の反射防止膜によって解決された。

1. 樹脂によって形成される薄膜中に逆相乳化法によって光の波長以下のサイズのミクロボイドを形成させた低屈折率層を含むことを特徴とする反射防止膜。

2. 前記屈折率層が0.10体積分率以上、0.50体積分率以下のミクロボイドを含む事を特徴とする1に記載の反射防止膜。

3. 前記低屈折率層が基材よりも屈折率の高い層の上に形成されたことを特徴とする1に記載の反射防止膜。

4. 前記反射防止膜がアンチグレア効果を有する事を特徴とする1乃至3の反射防止膜。

5. 1に記載の反射防止膜を有する事を特徴とする画像表示装置。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】本発明の反射防止膜によって優れた反射防止効果が得られた事については以下のように説明できる。

【0012】図1に、逆相乳化法によってミクロボイドを形成した低屈折率層を含む反射防止膜を示す。図中で、1は樹脂と空気が混在している層（ミクロボイド含有層）、3は基材である。ミクロボイドは1の層中に均一に分散して存在する。そしてこの低屈折率層は、反射防止を行なうべき透明基材の最表面に設けられる。本発明においては、低屈折率層に含まれるボイドが均一であることに特徴がある。このことによって、ミクロでは樹脂相と空気の相の複合構造であるが、マクロでは一つの層とみなすことができ、低屈折率層を形成することになる。

【0013】空気の屈折率は1であり、本発明における低屈折率層を形成する樹脂の屈折率は空気の屈折率1よりも高く、1.3から1.65の間であるものが好ましい。従って、空気層と基材3の間に位置するミクロボイド含有層1の屈折率は、空気層の屈折率と樹脂自体の屈折率の間になる。従って、本発明の低屈折率層の屈折率は、樹脂層に逆相乳化法によってミクロボイドを形成する事によって、素材の屈折率よりもミクロボイドの体積分率の分だけ低くすることもできる。

【0014】逆相乳化法によりミクロボイドを含む樹脂を形成する方法は、J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, P1263等に示されている。すなわち、重合性を有するモノマー中にエアロゾルOT（アメリカン サイアナミド社）等の界面活性剤を用いて水を可視光の波長以下の粒径に分散させたエマルジョンを形成させ、熱、UV照射等の方法によってモノマーを重合することで連続相を固定化し、水を除くことによってミクロボイドを有する樹脂層を得ることができる。

【0015】このような低屈折率を有する層は、さらに多層膜の最上層として用いる事もできる。図2に、基材フィルム上に基材の屈折率よりも高い屈折率を有する層2を設け、さらにその上にミクロボイドを含む層を設けた反射防止膜を示す。このように多層化する事によって

10 第1層  $m\lambda/4 \times 0.7 < n_1 d_1 < m\lambda/4 \times 1.$

3 第2層  $n\lambda/4 \times 0.7 < n_2 d_2 < n\lambda/4 \times 1.$

3 ただし、mは正整数、nは奇の正整数である。

【0016】本発明における逆相乳化法によるミクロボイド含有層を形成するのに用いられるモノマーとしては、スチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族モノマーの他に、メチルメタクリレート等の重合物のTgが室温よりも十分に高い（メタ）アクリル系のモノマーや、ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート等の含フッ素モノマーを挙げることができる。

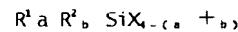
【0017】ミクロボイドの含有量は、逆相乳化する水と乳化剤（界面活性剤）の量によって自由に調節できる。しかし、ミクロボイドの含有量が高すぎると、膜の機械的強度を損なってしまうため、ミクロボイドの含有量は50%以下とするのが好ましい。また、ミクロボイドの粒径は、用いる水に対する乳化剤の量の比によって調節される。このようにして形成された空隙が波長オーダーの大きさを有するミクロボイドであれば、素材の屈折率とボイドの含有率を調節する事により、目的の屈折率を有する透明な膜を形成する事ができる。

【0018】本発明の反射防止膜を形成する基材としては、セルロース誘導体（例えば、ジーアセチル、トリーアセチル、プロピオニル、ブタノイル、アセチルプロピオニルーアセテートなど）、ポリアミド、米国特許第3,023,101号報記載のポリカーボネート、特公昭48-40414号などに記載のポリエステル（特にポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ-1,4-シクロヘキサンジメチレンテレフタレート、ポリエチレン1,2-ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボキシレート、）ポリスチレン、ポリブロビレン、ポリエチレン、ポリメチルベンゼン、シボリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、シジオタクチックポリスチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリオレフィン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリオキシエチレン等のような各種透明樹脂が使用でき、特にトリアセチルセルロース（TAC）、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレートが好ましく用いられる。

【0019】また、多層膜として用いる場合には、高屈折率層の素材として、以下のようなものが用いられる。

【0020】有機材料としては比較的屈折率の高い被膜形成性物質、たとえばポリスチレン、ポリスチレン共重合体、ポリカーボネート、ポリスチレン以外の芳香環、複素環、脂環式環状基、またはフッ素以外のハロゲン基を有する各種重合体組成物、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ないしエボキシ樹脂などを硬化剤とする各種熱硬化性樹脂形成性組成物、脂環式ないしは芳香族イソシアネートおよびまたはこれらとポリオールからなるウレタン形成性組成物、および上記の化合物に2重結合を導入することにより、ラジカル硬化を可能にした各種変性樹脂またはブレボリマを含む組成物などが好ましく用いられる。また無機系微粒子を分散させた有機材料としては一般に無機系微粒子が高屈折率を有するため有機材料単独で用いられる場合よりも低屈折率のものも用いられる。上記に述べた有機材料の他、アクリル系を含むビニル系共重合体、ポリエステル（アルキドを含む）系重合体、繊維素系重合体、ウレタン系重合体、およびこれらを硬化せしめる各種の硬化剤、硬化性官能基を有する組成物など透明性があり無機系微粒子を安定に分散せしめる各種の有機材料が使用可能である。さらに有機置換されたケイ素系化合物をこれに含めることができる。

【0021】これらのケイ素系化合物は一般式



（ここで  $R^1$ 、 $R^2$  は各々アルキル基、アルケニル基、アリル基、またはハロゲン基、エボキシ基、アミノ基、メルカブト基、メタクリリオキシ基ないしシアノ基を有する炭化水素基。 $X$  はアルコキシリル、アルコキシアルコキシリル、ハロゲンないしアシルオキシ基から選ばれた加水分解可能な置換基。 $a$ 、 $b$  は各々0、1または2でかつ  $a+b$  が1または2である。）であらわされる化合物ないしはその加水分解生成物である。

【0022】これに分散される無機化合物としてはアルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、アンチモンなどの金属元素の酸化物が好ましく用いられる。これらは微粒子状で粉末ないしは水および／またはその他の溶媒中のコロイド状分散体として提供されるものである。これらは上記の有機材料または有機ケイ素化合物中に混合分散される。

【0023】被膜形成性で溶剤に分散し得るか、それ自身が液状である無機系材料としては各種元素のアルコキシド、有機酸の塩、配位性化合物と結合した配位化合物がありこれらのが好適な例としては、チタンテトラエトキシド、チタンテトラ-i-ブロボキシド、チタンテトラ-n-ブロボキシド、チタンテトラ-n-ブトキシド、チタンテトラ-sec-ブトキシド、チタンテトラ-tert-ブトキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリ-i-ブロボキシド、アルミニウムトリブトキシド、アンチモントリエトキシド、アンチモントリブト

キシド、ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトラ-i-ブロボキシド、ジルコニウムテトラ-n-ブロボキシド、ジルコニウムテトラ-n-ブトキシド、ジルコニウムテトラ-sec-ブトキシド、ジルコニウムテトラ-tert-ブトキシドなどの金属アルコレート化合物、さらにはジーアイソブロボキシチタニウムビスマスアセチルアセトネート、ジーアブトキシチタニウムビスマスアセチルアセトネート、ジーエトキシチタニウムビスマスアセチルアセトネート、ビスマスアセチルアセトジルコニウム、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムジ-i-ブトキシドモノエチルアセトアセテート、アルミニウムジ-i-ブロボキシドモノメチルアセトアセテート、トリ-n-ブトキシドジルコニウムモノエチルアセトアセテートなどのキレート化合物、さらには炭酸ジルコニルアンモニウム、あるいはジルコニウムを主成分とする活性無機ポリマなどをあげることができる。上記に述べた他に、屈折率が比較的低いが上記の化合物と併用できるものとしてとくに各種のアルキルシリケート類もしくはその加水分解物、微粒子状シリカとくにコロイド状に分散したシリカゲルが用いられる。

【0024】本発明の低屈折率反射防止層を形成するための塗布液は、バーコート、カーテンフロー、ディップコート、スピンドルコート、ロールコート等の塗布法によって各種基材フィルム上に塗布され、反射防止膜の塗膜が形成される。

【0025】本発明の低屈折率反射防止層は、中間層としてハードコート層、防湿、帯電防止層等を設ける事もできる。ハードコート層としては、アクリル系、ウレタン系、エボキシ系のポリマーの他に、シリカ系の物が使用できる。

【0026】本発明の低屈折率反射防止層の表面に有機、無機化合物の微粒子によってえられる凹凸を形成し、外光を乱反射させて景色の写り込みを防ぐアンチグレア効果を付与することもできる。また、この反射防止膜は、単独あるいはアンチグレア効果を併用して液晶表示装置（LCD）、プラズマディスプレイ（PDP）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）、陰極管表示装置（CRT）等の画像表示装置に適用し、外光の反射を防止する事で、視認性を大幅に改良する事ができる。

【0027】

【実施例】

実施例1

ステレン／ジビニルベンゼンを6：4の体積比で混合した混合液中に、イルガキュア907（商品名：チバガイギー社）を1wt%加え、エアロゾルOT（商品名：アメリカンサイアナミド社）0.5wt%を含む水1.5volum-%を加えた。この液を分散機にかけ、水を十分に分散した後に、この分散液をTAC上に塗布厚120nmになるよう塗布し、UV照射によってモノマ

ーを重合した。80°Cで2時間乾燥し、乾燥膜厚100 nmの低屈折率層を形成した。膜の屈折率は1.35（約0.4体積分率のミクロボイド含有）であり、視感反射率はTACのみの場合の3.75%から1%に減少した。

#### 【0028】実施例2

TACフィルム上に3重量%のポリスチレン（商品名：トーポレックスGPPS525-51（三井東圧製））を含むトルエン溶液を塗布し、屈折率1.585、膜厚160 nmの高屈折率層を形成した。続いて、実施例1のミクロボイドを含有する低屈折率層を120 nmの膜厚に塗工した。視感反射率はTACのみの場合の3.75%から0.5%に減少した。

#### 【0029】実施例3

表面にアンチグレア処理を施した偏光板に、実施例2に記載の反射防止膜を形成した。この反射防止処理された偏光板を液晶テレビの表面側に組み込んだところ、外光の反射や背景の映り込み等が大幅に減少し、表示品位の高いディスプレイを得ることができた。

#### 【0030】比較例1

TACフィルムにスチレン/ジビニルベンゼンを6:4\*

\*の体積比で混合した混合液に過酸化ベンゾイル適量を加えた液を塗布し、UV照射によってモノマーを重合した。80°Cで2時間乾燥し、乾燥膜厚100 nmの薄膜を形成した。膜の屈折率は1.59であり、反射防止効果はみられなかった。

#### 【0031】

【発明の効果】本発明の反射防止膜の低屈折率層は、素材自体の屈折率よりも低い屈折率を有する膜とすることができます、有效地に外光の反射を防止する事ができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の逆相乳化法によって形成されたミクロボイドを含む低屈折率層による反射防止膜の断面図を示す。

【図2】本発明の逆相乳化法によって形成されたミクロボイドを含む低屈折率層と、基材よりも高い屈折率を有する層から成る反射防止膜の断面図を示す。

#### 【符号の説明】

1: 逆相乳化法によって形成されたミクロボイドを含む低屈折率層

2: 高屈折率層

3: 基材

【図1】



【図2】

